## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

60-032306

(43) Date of publication of application: 19.02.1985

(51)Int.Cl.

H01F 1/04 C22C 38/00

(21)Application number: 58-140590 (71)Applicant: SUMITOMO SPECIAL

METALS CO LTD

(22)Date of filing:

02.08.1983

(72)Inventor: FUJIMURA SETSUO

SAGAWA MASATO MATSUURA YUTAKA YAMAMOTO HITOSHI TOGAWA MASAO

### (54) PERMANENT MAGNET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a remarkable improvement on an iHc while maintaining a high (BH) max in FeBr and FeBRM by a method wherein one or more kinds of Dy, Tb, Gd, Ho, Er, Tm and Yb are contained as R1, wherein heavy rare earth constitutes as a main ingredient as a part of R. in FeBR and FeBRM magnet consisting mainly of light rare-earth such as Nd and Pr as R. CONSTITUTION: When the sum of rare-earth element R1 and light rare-earth element R2 is worked out as R in FeBR, a magnetic anisotropic sintered permanent magnet consisting in atomic percentage of 0.05W5% R1, 12.5W20% R. 4W20% B, and the remainder Fe. However, one or more kinds of Dy, Tb, Gd, Go, Er, Tm and Yb are to be included in R1, the total of Nd and Pr is to be 80% or more in R2. and the remainder is to be consisted of one or more kinds of rare-earth element containing Y other than R1. Also, when the sum of R1 and R2 is worked out as R in FeBRM, a magnetic anisotropic sintered magnet, consisting in atomic percentage of 0.05W5% in R1, 12.5W20% in R, 4W20% in B, one or more kinds of added elements M below the prescribed percentage (however, when two or more kinds of added element are contained, M total quantity is less than the atomic percentage of the added element having maximum value) and the remainder of Fe, is used. However, R1 and R2 are the same as above.

			,
		(*)	
	ů.		

### ⑩ 日本 国 特 許 庁 (JP)

① 特許出願公開

### ® 公 開 特 許 公 報 (A)

昭60 - 32306

@Int.Cl.4

識別記号

庁内整理番号

④公開 昭和60年(1985)2月19日

H 01 F 1/04 C 22 C 38/00 7354-5E 7147-4K

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

会発明の名称 永久磁石

> 创特 阿 昭58-140590

29出 願 昭58(1983)8月2日

大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式 79発明 者 村 飾 夫 会社山崎製作所内

②発 明 者 眞 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式 佐.川 人 会社山崎製作所内

大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式 四発 明 者 松 浦 裕 会社山崎製作所内

大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式 79発 明 者 山本 日登志 会社山崎製作所内

大阪市東区北浜5丁目22番地 住友特殊金属株式会社 の出 願 人

個代 理 人 弁理士 加藤 朝道

最終頁に続く

1 . 銘明の名称

永久磁石

### 2 . 特許請求の範囲

(1) 下記R(と下記R2の和をR(希土類元素)と したとき、原子百分比でR4 0.05~5%、R 12.5 ~20 %、B 4~20 %、疫部Faから成る磁気異方性 烧舖水久避石;

但し、R,はOy, Tb, Gd. Ho, Er, Tm, Ybの内一 被以上、RathdとPrの合計が80 A以上で、残りが R.以外の Yを包含する希土類元業の少なくとも一

(2) 下記R<sub>1</sub>と下記B<sub>2</sub>の和をR(希土類元素)と したとき、原子百分比でR<sub>|</sub> 0.05~5 %、R 12.5 ~20 %、8 4~20 %、下記の財定 %以下の添加元 業Nの一種以上(但し、Nとして二種以上の前部 添加元素を含む場合は、 N合量は当跌添加元素の うち殺大値を有するものの原子百分比以下)、及 び残器Feから成る磁気異方性焼結分久磁石;

ほし、Re は Dy, Tb, Gd, No, Er, Tm, Ybの内一

種以上、ReはNdとPtの合計が80 X以上で、残りが Ri 以外の Yを包含する新土類元素の少なくとも一 種であり、添加元素》は下記の通り:

T i	3	<b>%</b> .	2 r	3.3	<b>%</b> .
Hf	3.3	<b>%</b> ,	Cr ,	4.6	<b>x</b> ,
n H	5	<b>%</b> .	Νí	ß	х.
Τa	7	X.	Ge	3.5	X.
Sn	1.5	<b>%</b> .	Sb	1	X.
a'i	5	<b>%</b> .	Мо	5.2	% ,
н р	8	<b>z</b> .	<b>A</b> 1	5	<b>4</b> .
v	5.5	٧.	u	5	4

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は高価で資源希少なコバルトを全く使用 しない、希土類・鉄系高性能永久磁石材料に関す

永久磁石材料は一般家庭の各種電気製品から、 自動車や通信器部品、大型コンピュータの周辺端 末機まで、幅広い分野で使われるきわめて重要な 電気・電子材料の一つである。近年の電気、電子 機器の高性能化・小型化の要求にともない、永久 做石材料もまた性能化が求められている。

現在の代表的な永久磁石材料はフルニコ、ハードフェライトおよび希上類コバルト酸石でには強い、不安定化にコ級けるのが、カードフェライトが銀石材料の不安定のでは、コバルトを20~30変異を含むアルニコを20~30変異を含むかと、一番上額のでは、カードフェライトが銀石材料の主統を占める大でも、一番上額コバルトを50~65変量をも含むる大でも、一番にあまり含まれていいいいのである。に、一番であるが、一番である。これにあまり含まれていいいいいでは、一番では、一番である。これにあまり含まれていいいいでは、一番では、一番である。これにあまり含まれていいいいでは、一番である。これにあまり含まれていいいいでは、一番では、一番である。これにあまり含まれていいた。

る土却コバルト磁石のような高性能磁石がもっと広い分野で安価に、かつ多量に使われるようになるためには、高価なコバルトを含まず、かつ者土類金属として、鉱石中に多量に含まれているネオジムやプラセオジウムのような軽希土類元素を

中心成分とすることが必要である。

このような希土類コバルト磁石に代る永久磁石 材料の試みは、まず希土類・鉄二元系化合物につ いてなされた。

着土類・鉄系化合物は希土類コバルト系化合物と比べて存在する化合物の種類が少なく、また一般的にキュリー点も低い。そのため、希土類コバルト化合物の磁石化に用いられている鋳造法や粉末治金的手法では、着土類鉄系化合物においては、従来いかなる方法も成功していない。

クラーク(A. E. Clark) はスパッタしたアモルファスTbFc2 が 4.2° K で 30 kOe の高い保磁力(Hc)を有することを見出し、300 ~ 350°C で無処理することによって窓磁でHc=3.4kOe 、最大エネルギー稜((BH) mas ) = 7MGOe を示すことを示した (Appl. Phys. Lett. 23(11), 1873, 842-845)。

クロート(J. J. Croat) 等はNd, Prの軽新土類 元素を用いたNdFe及びPrFeの超芯冶リポンがHc= 7.5 kOs を示すことを報告している。しかし、3r

は 5kG以下で(BH)max は 3~ 4 NGOe を形すにすぎない (Appl. Phys. Lett. 37, 1880, 1098, J. Appl. Phys. 53, (3) 1982, 2404-2406) .

このように、予め作成したアモルファスを熱処理する方法と超級治法の二つが、希土類・鉄系股石を得る最も存留な手段として知られていた。

しかし、これらの方法で得られる材料はいずれも嫌膜又は確滞であり、スピーカやモータなどの一般の 磁気 凹路 に用いられる 磁石材料ではない。

さらにターン(N. C. Koon)等はLaを加えることによって重希上類元素を含有したFaB 不合金の超激治リボンを得て、(FeastBask) of Thangleony の組成のリボンを無処理することにより、Hc = 9k0e に遂することを見出した(Br = 5 kG、Appl、Phys. Lett. 39 (10), 1981, 849-842)。

カバコフ ( L. Kabacoff )等は、FeB 系合金でアモルファス化が容易になることに注目し、  $(Fa_{ax}\, F_{a,z})_{t-x}\, P_{Tx}$  (  $x=0\sim 0.3$  原子比) の組成の組織的リボンを作成したが、衰温でのNcは数0e

のレベルのものしか得られなかった(J. Appl. Phys. 53 (3) 1982, 2255 ~2257)。

これらのスパッタリングによるアモルファス様 腹及び超急給リボンから得られる磁石は、薄磁 対法的な制約を受け、それ自体として一般の職ち、 のことがのフェライトや希土類コバルト酸石ののは、 佐葉の形状・寸法を有するバルク永久供及が ることができない。また、スパッタ繊膜及 ることができない。また、スパッタ繊膜及 ることができない。また、スパッタ繊膜及 ることができない。また、スパッタ繊膜及 るではいずれも本質上等方性であり、 の磁 のではないがある。 たないののではないがある。 たないがないがある。 には、 ないののではないがある。 ないがないずれる本質といいののはないがある。 他なく、ことは、 本実上不可能である。

最近、永久磁石はますます過端な環境一たとえば、磁石の薄数化にともなう強い反磁界、コイルや他の磁石によって加えられる強い逆磁界、これらに加えて機器の高速化、高負荷化により高温度の環境一にさらされることが多くなり、多くの用途において、特性変定化のために、一層の高保磁力化が必要とされる。(一般に永久磁石のiRc は

特爾昭60- 32306(3)

選集上昇にともない低下する。そのため変複におけるiHc が小さければ、永久破石が高温度に舞されると波磁が起こる。しかし、変遷におけるiHa が十分高ければ実質的にこのような波難は起こらない。)

フェライトや希土類コパルト磁石では、高保磁力化を図るため、添加元素や異なる組成系を利用しているが、その場合一般に飽和磁化が低下し、(BII) max も低い。

本発明はかかる従来法の欠点を解消した新規な 永久磁石ないし磁性材料を提供することを基本的 目的とする。

かかる観点より、本発明者等は先にR-Fe二元系をベースとして、キュリー点が高く、且つ宮温付近で安定な化合物磁石を作ることを目標とし、多数の系を探った結果、特にFeBR系化合物及びFeBRX系化合物が磁石化に最適であることを見出した(特顧昭57-145072、特顧昭57-200204)。

ここでRとはYを包含する希土類光潔の内、少なくとも一種以上を示し、特にNd、Prの軽希土類

元米が包ましい。B はホウ素を示す。N はTi, 2r, Hf, Cr, Mn, Ni, Ta, Ge, Sn, Sb, Bi, No, Nb, Ai, Y, Nの内から選ばれた一種以上を示す。

このFeBR系磁石は実用に十分な300 で以上のキュリー点を有し、且つ、R-Fe二元系では従来成功していなかったフェライトや希上類コバルトと同じ粉束冶金的手法によって得られる。

またRとしてMdやPrなどの資素的に豊富な軽希 土類元系を申心削成とし、高価なCoやSmを必ずし も含有せず、従来の希土類コバルト磁石の最高特 性((BH)max-31MGDe)をも大幅に越える(BH)max 36MGOe以上もの特性を有する。

さらに、本発明培等はこれらFaBR系、FaBRN 系化合物酸石が従来のアモルファス種膜や超急冷りボンとはまったく異なる結晶性のX級関斯パターンを派し、新規な正方晶系結晶構造を主相として有することを見出した(特願昭58~94876)。

木発明はさらに、前述のFeBR及びFeBRM 系磁石 において得られる同等又はそれ以上の最大エネル ギー様(BH)max を保有したままでiAc を向上せし

めることを具体的目的とする。

本発明によれば、R としてMdやPrなどの軽者主類を中心としたFeBR及びFeBRN 系礎石に、R の一部として監希土類を中心としたRiとしてDr. Tb. Gd. No. Er. Ta. Ybの少なくとも一種を含有することによって、FeBR系、FeBRN 系において高い(BH)max を保有したままiHo を挑躍的に向上せしめた。

即ち、木発明による水久破石は次の通りである。

FeBR系において、下記名上類元素R<sub>1</sub>と軽 名上類元素 R<sub>2</sub>の 和 を R と したとき、原子 百分比で R<sub>1</sub> 0.05~5 %。 R 12.5~28%。 B 4~20%。 残 部 Feより 成る 磁気 異力性 焼 結 永久 磁 石;

但しR1はDg, tb, Gd. Ho, Er, Te. Ybの内~積以上, R2はNdとPrの合計が80%以上で残りがR1以外のY を包含する希土類元素の少くとも一種。

FeBRN 派において下記R(とR2の和をR としたとき、原子百分比でR1 0.05~5 %, 'R 12.5~20%, B 4~ 20%, 下記の所定%以下の添加元素N の一

極以上(但し、N として二種以上の前記縁加元素を含む場合は、N 合義は当該添加元素のうち最大値を有するものの原子目分比以下)、 及び換部 Peより成る磁気異方性機緒磁石;

但しB<sub>1</sub>はDy. Tb. Gd. Ha, Er, Ta, Ybの内…報以上、R<sub>2</sub>はNdとPrの合計が80%以上で、残りがR<sub>1</sub>以外のY を包含する希土朝元繁の少くとも一組であり、添加元素月は下記の通り:

Ti	3	<b>x</b> ,	Ζŗ	3.3	<b>x</b> ,
H L	3.3	<b>1</b> .	€ r	4.5	<b>%</b> ,
H n	5	¥ .	N.I	6	<b>x</b> .
Ťα	7	<b>%</b> .	G e	3.5	%.
Sn	1.5	<b>x</b> .	Sb	1	× ,
Вi	5	<b>%</b> ,	H o	5.2	X ,
Χъ	9	<b>4</b> ,	AI	5	<b>%</b> .
٧	5.5	<b>%</b> .	W	5	¥.

また、最終製品中に含有される代表的な不納物 の許容限度は下記の数値以下とする:

Cu 2 % C 2 % P 2 % Ca 4 %

Mg 4%, 0 2%,

Si 5 %, S 2 %、但し、 不純物の合計は 5 %以下とする。

これらの不純物は原料または製造工程中に混入 することが予想されるが、上記限界量以上になる と特性が低下する。これらの内、Siはキュリー点 を上げ、また耐食性を向上させる効果を有する が、5%を越えるとiBc が低下する。Ca、RgはR 原 料中に多く含まれることがあり、またiHcを増す 効果も有するが、製品の耐食性を低下させるため 多量に含有するのは望ましくない。

上記組成による永久磁石は、最大エネルギー積(BH)sax 20MGOe以上を有したまま、保磁力iHo 10 kGe以上を有する高性能磁石が得られる。

以下に本発明をさらに詳述する。

FeBR系磁石は前述の通り高い (BH) max をおするが、iHc は従来の高性能磁石の代表である Sa<sub>2</sub> Com 型磁石と同等程度 (5~10kOe) であった。

。 これは強い被避界を受けたり、温度が上昇する ことによって被磁されやすいこと、脚ち安定性が 良くないことを示している。磁石のiHc は一般に 濃度上昇と共に低下する。例えば前述の30XEOe級 のSa<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 型磁石やFeBP系磁石では190°Cではお よそ 5 kOe程度の値しか保有しない。(炎4)

電算機用磁気ディスクアクチュエータや自動車 用モータ等では強い被磁界や温度上昇があるため、このようなidoでは使用できない。高温においても尚一層の安定性を得るためには盗機付近でのidoの値をもっと火きくする必要がある。

また、室裏付近においても、破石の時間経過に よる劣化(経時変化)や衝撃や接触などの物理的 な役気に対しても一般的に i Rc が高い力が安定で あることがよく知られている。

以上のことから、水苑明老部はFeBR成分系を中心に更に詳しい検討を行った結果、希北類元案中のDy、Tb、Gd、Ho、Er、Tm、Ybの一種以上と、NdやPrなどの軽着土類元素等を組合わせることによって、従来FeBR系磁石では得られなかった高い保健力を得ることができた。

· 型に、本発明による成分系では、ilic の増火の

みならず、複磁曲線の角形性の改善、即ち(BH)max の一所増大の効果をも具備することが料った。

なお木箱明省等はFeBR系融石のilic を増大させるために様々の検討を行った結果、以下の方法が 有効であることを既に知った。即ち、

- (1) R 又はB の含有最を多くする。
- (2) 添加元素 M を加える。(FaBRM系 磁石)

しかしながら、R 又はB の含有般を増加する方法は、お々iHc を増大するが、含有提が多くなるにつれてBrが低下し、その結果(BH)max の値も低くなる。

また、添加元業H もliftc 増大の効果を有するが、添加量の増加につれて(Bli)maxが低下し飛駆的な改善効果には繋がらない。

本発明の永久磁石においては、重角土類元業Ri の含有と、R2としてNd。Prを主体することと、さ らにR、Bの所定範囲内の組成とに基づき、特に、 時効処理を施した場合のiNc の増大が顕著であ る。即ち、上記特定の組成の合金からなる磁気異 方性焼結体に特効処理を施すと、Brの値を掛ねることなくiHc を増大させ、さらに減磁曲線の角形性设管の効果もあり、(BH) max は同等かまたはそれ以上となり、その効果は顕著である。なお、R、Bの範囲と、(Nd+Pr)の量を規定することにより、時効処理前においてもiHc 約10k0e 以上が達成され、R 内におけるBrの所定の含有により時効処理の効果がさらに著しく付加される。

即ち、木発明によれば(BH) max 20MGOe以上を保有したまま、iHc 10kOe以上で示される十分な安定性を兼ね備え、従来の高性能磁石よりも広範な用途に適用し得る高性能磁石を提供する。

(BH) max, iHc の最大値は各々38.4 NGOs ( 後途 表 3. No.18). 20 kOs以上( 表 2. No.8. 表 3. No.14, 22, 23) を示した(ここで、Hc 20kOs以上とは、通常の電磁石タイプの狭磁特性試験器で、は、測定できなかったためである)。

本発明の永久破石に用いる8 は、R<sub>4</sub>とR<sub>2</sub>の和より成るが、R としてY を包含し、No. Pr. La. Co. Ta. Og. So. Er. Eu. So. Gd. Po. To. Yb. Luの為土類元素である。そのうちRiはBy、Tb、Gd、Ho、Er、Ta、Ybの七種のうち少なくとも一種を用い、Riは上配七種以外の希土類元素を示し、特に軽希上類の内NdとPrの合計を80%以上包含するものを用いる。

これらR は純希土如元素でなくてもよく、工業 上入手可能な範囲で製造上不可避な不納物 (他の 析土如元素 Ca, Mg, Fe, Ti, C, O 等) を含有す るもので義支えない。

B (ホウ素) としては、純ポロン又はフェロボロンを用いることができ、不純物としてAI. Si. C 等を含むものも用いることができる。

本発明の永久磁石は、既述のR を $R_1$ と $R_2$ の合計として駅子百分比で  $R_1$ 0.05 ~ 5%, R 12.5 ~ 20%, B 4~20%, 疫部Feの組成において保磁力iHc 約 10 MDe 以上、疫留離東密度Br 9kG以上、 
最大エネルギー積 (BH) max 20MG0e以上の高泉磁力・ 
ホエネルギー積を示す。

R1 0.2~3 %, R 13 ~18 %, B 5~11 %, 胰部 Feの組成は最大エネルギー競(BH)max 30MG0m以上

安定性が特に要求される用途にはiHc が高いほど、すなわち Riを多く含有する力が有利であるが、しかしBi を構成する光素は希上頻繁石中にもわずかしか含まれておらず、大変高価である。従ってその上限は 5% とする。B 曼は、4%以下になるとiHc が10 kOs以下になる。またB 曼の増加もR 最の増加と同じくiHc を増加させるが、Br が低下していく。(BH) sor 20NGOs以上であるためにはB 20 %以下が必要である。

最加光紫光はHoを増し、繊磁曲線の角形性を増す効果があるが、一方元の緑加量が増すに従い、Brが低下していくため、(BH)max 20MGOe以上を有するにはBr 0kG以上が必要であり、添加量の各々の上限は先速の値以下と定められる。2 種以上のX を添加する場合のA 合計の上限は、実際に添加された当該K 元素の各上限値のうち最大値を有するものの像以下となる。例えばTi, Ni, Nbを添加した場合には、Moの 3 な以下となる。H としては、V, Nb、Ta, No, W, Cr, Alが好ましい。

本発明の永久微石は焼粕体として得られ、その

を示し、好ましい範囲である。

また、RiとしてはDy、Thが特に望ましい。

R の最を12.5% 以上としたのは、B がこの提よりも少なくなると本系合金化合物中にFeが析出して保健力が急激に低下するためである。R の上膜を20 %としたのは、20 %以上でも保健力は10 k0e 以上の大きい値を示すがBrが係られなくなるからである。

Rtの量は上述Bに優換することによって捉えられる。Rt 磁は変2、No.2 に示すように優か0.1 %の避換でもHcが増加しており、さらに減避曲線の角形性も改善され(BH) max が増加していることが判る。Rt 量の下限値はiHc 増加の効果と(BH) max 増大の効果を考慮して0.05% 以上とする(第2 図 後 紙)。Rt 量が増加するにつれて、IHc は上昇していき(変2、No.2 ~ B)、(BH) max は0.4 %をピークとしてわずかずつ狭少するが、例えば 3 %の凝拠でも(BH) max は 30 MGOe以上を示している(第2 図 条 照)。

平均結晶粒径は、FeBR系において 1~80μm、FeBRM系において 1~80μmの範囲にあることが 販要である。焼結は 800~1200℃の機度で行うことができる。時効処理は焼結後 350℃以上当該焼 結構度以下、好ましくは 450~ 800℃で行うことができる。焼結に供する合金粉末は0.3 ~80μm ( 好ましくは 1~40μm、 特に好ましくは 2~20μm)の平均粒度のものが適当である。これらの 焼結条件等については、すでに何一出顧人の出願に係る物願昭50-88372号、58-80038号に開示されている。

以下本発明の態様及び効果について実施例に 従って説明する。試料はつぎの工程によって作成 した。

(1) 合金を高周波溶解し、水溶鋼約型に夠造、 出路原料はFeとして純度98.8 %の配解鉄、B と してフェロボロン合金(18.38 \* B. 5.32 \* Al. 0.74 \* Si, 0.03 \* C、残器Fe)、R として総 度 99.7 \* 以上( 不純物は主として他の看土類 金属) を使用。

時間昭60~ 32306(6)

- (2) 粉砕 スタンプミルにより35メッシュスルーまでに粗粉砕し、次いでボールミルにより3時間微粉砕(3~10μm)。
- (3) 磁界( 10 kOe) 中配向・成形(1.5 t/cm'に て加圧)。
- (4) 焼粕 1000~1200℃ 1時間Ar中、焼粕核 松冷

得られた試料を加工研摩後、電磁石型の磁石特性 試験によって磁石特性を調べた。

型 梅 例 1 。

8 として、Ndと他の希上類元素とを組合わせた 合金を作り、上記の工程により磁石化した。 結果 を表しに示す。希上類元素 R の中でも、No.6~ 3 に示すように Cd、Ho、Er、Yb等、 iBc 改善に特に 顕著な効果を有する元素が存在することが判っ た。なお、No.\*1 ~\*5は比較例を示す。

### 夹施例 2

Nd、Prを中心とした軽新出額元素に、実施側1 で能けた和出額の種類及び含有量をもっと広乳に選び、前述の方法で磁石化した。さらに、一層の

No.\*1)に比べてiNo が十分高くなっている機子が判る。

前 4 図には本売明によって得られた Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy (表 2, No.7)の20℃及び 100℃のB-H 減酸曲線を示す。

第1図の30 MGOa 級希土類コバルト酸石の酸磁 曲線と比較すると第4図の本発明合金の場合は略 2 象限においてB-H カーブは 100℃でもほぼ直線 のまま維移している。これは、B-H カーブがバー ミアンス係数(B/B) = 1 付近で配折している第1 図の希土類コバルト磁石の例に比べて、20℃においても、100℃においても外能からの破磁界等に 対してより安定であることを示す。

さらにこの2種類の磁石の安定性を具体的に比較するため、パーミアンス係数(B/H) が0.5,2。4 付近の試料を作成して、着磁後大気中で 100℃ 1時間の条件で暴露テストを行ない、溶融に戻して波磁磁率を測定した。結果を第5 図に示す。

「木 発明 磁 石 は 従来 酸石 と 比較 して 十分 な 安 定性 を 有する ことが 示される。 iBo 増大効果を持たせるため、600 ~ 700℃× 2 時間、A1中において無処理を施した。結果を衰 2 に示す。

衰 2、 No. \* 1 は 過 土 類 と して No だけを 明 い た 比 校 例 で ある。 No. 2~ 8 は Dy を Nd に 羅 換 し て い っ た 場合を 示 す 。 Dy 是 の 増 加 に 伴 な い i Hc は 次 勢 に 始 大 し て ゆ く が (BH) max は 0.4 % Dy の あ た り で 最 薪 値 を 示 す ( 筋 2 図 参 照 )。

第2回(横軸 los スケール)によれば、Dyは 0.05 %から効果を示し始め、0.1 %,0.3 %と増大に併いiHcへの効果を増す。Gd(No.10)、Ho(No.8)、Tb(No.11)、Er(No.12)、Yb(Na.13)等も同様の効果を有するが、Dy、TbはHc増大に効果が特に顕著である。Ryの内、Dr、To以外の元素も10 kOeを十分に超えるiHc を有し、高い(BH)nax を有する。(BH)max と有する磁石材料はこれまでにない。

第3個に異型的なiHc を有する3 % Dy( 表2. No.8)の減磁曲線を示す。Fe-B-Nd 系の例( 数2.

一般に破石を高温に暴露してその設能の様子を 截る方法は、変限での安定性(経時変化)の加速 テストの一方法としても知られており、この結果 より、本発明磁石は窓温でも十分な安定性を有し ていることが予想される。

### 実施例3,

これらを前記と同様の方法で合金化し、さらに 500~ 790℃で時分処理を行なった。結果を嵌る に水す。

FeBR系に張加元素 N を加えたFeBRN 系合金についても、木発明は十分にIRC 均大の効果を持つことが確かめられる(例えば、嵌3、No.15 と28、No.18 と30、No.13 と31とを比較)。

支 .

表 2 - (1)

Na.	, 組 成	iHc(kOs)	Br (kG)	(BH) max (MGCe)
* 1	Fe-88-15Md	7.3	12.1	32.1 .
* 2	Fe-8B-14Nd-2Y	8.8	11.8	31.8
* 3	Fe-88-10.5Md-4.5Ce	5.7	10.7	22.4
* 4	Fe-8B-10.5Md-4.5Pr	8.9	11.4	28.9
* 5	Fe-8B-14Md-1Sm	5.4	12.3	27.0
6	Fe-88-10.5%d-4,5Yb	10.4	11.7	27.4
7	Fe-8B-10.5Md-4.5Er	8.8	10.8	25.8
8	Fe-8B-10.5Nd-4.50d	11.4	10.3	25.0
8	Fe-8B-10.5Nd-4.5Ho	14.3	10.1	23.9

ŧ	本発明	でない	<b>\</b>
---	-----	-----	----------

Na.	組 成	iHc(kOs)	Br(kG)	(BH) as a (AGOs)
<b>*</b> 1	Fe-8B-15Nd	11.4	12.3	34.0
2	Fe-8B-14.9Md-0.1Dy	11.8	12.4	35.0
3	Fe-8B-14.8Nd-0.2Dy	. 12.0	12.6	36.2
4	Fe-8B-14.8Md-0.4Dy	12.8	12.7	38.0
5	Fe-88-14.2Md-0.8Dy	18.1	12.0	34.2
8	Fe-8B-13.8Md-1.2Dy	18.0	11.5	31.3
7	Fe-88-13.5Nd-1.5Dy	18.6	11.7	31.5
8	Fa-6B-12Nd-3Dy	> 20	11.4	20.3
8	Fe-88-13.5Md-1.5Ho	13.8	i1.85	33.8
01	Fe-88-13.5Nd-1.5Cd	13.8	11.75	32.1
11	Fe-8B-13.5Nd-1.5Tb	18.3	11.3	33.2
12	Fe-88-13.5Nd-1.5Er	14.9	11.5	31.0
13	Fe-8B-13.5Nd-1.5Yb	13.1	12.3	35.0
14	Fe-6B-6Nd-7Pr-1.5Dg	18.3	11.2	25.2
15	Fe-108-13Pr-1.5Dy	17.6	10.B	26.1
18	Fe-108-10Nd-3Ce-2Dy	11.8	10.2	24.9
17	Fe-10B-11Nd-2La-1Dy-1Gd	14.2	10.7	25.5
18	Fe-3.58-15Nd-3Dy	5.6	9.2	18.5
13	Fe-108-9.5Md-2Dy	< 5	< 5	< 5
20	Fe-10B-30Md-1.5Dy	13.0	< 5	< 5
21	Fe-308-15Nd-2Dy	12.2	< 5	< 5

表 3 ~ (1

No.	組 成	iHc(k0e)	Br (kG)	(BH)max (MGDe)
1	Fe-8B-13.5Md-1.5Dy	18.8	11.7	31.6
2	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-17i	17.2	11.8	32.1
3	Fe-88-13.5Nd-1.5Dy-1Zr	13.9	11.6	31.8
4	Fe-88-13.5Mi-1.5Dy-1Hf	13.0	11.9	30-0
5	Fe-8B-13.5Md-1.5Dy-1Ct	17.8	11.2	28.5
8	Fe-BB-13.5Nd-1.5Dy-1Mm	17.8	11.1	28.8
7	Fe-88-13.5%d-1.5Dy-1N;	12.4	11.3	30.0
8	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Ta	10.8	11.6	31.4
9	Fe-88-13.5Nd-1.5Dy-1Ce	15.8	11.3	29.7
10	Fe-88-13.5Md-1.5Dy-1Sn	12.8	10.7	28.7
11	Fe-8B-13.5Md-1.5Dy-1Sb	17.3	9.6	21.5
12	Fe-88-13.5Nd-1.5Dy-181	12.8	11.6	31.2
13	Fe-38-13.5Nd-1.5Dy-1No	17.8	11.5	30.7
14	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Nb	> 20	11.8	32.3
15	Fe-88-13.5Md-1.5Dy-1Al	19.4	11.6	31.4
18	Fe-8B-13.5Md-1.5Dy-1V	18.7	11.5	31.0
17	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1W	19.0	11.4	30.8
18	Fe-8B-12.5Nd-1.5Dy-1Nb	17.4	11.8	33.0
19	Fe-78-13.5Nd-0.4Dy-1Nb	-12.8	12.B	38.41
20	Fe-78-12.5Nd-1.5Dg-1Mb	16.9	12.3	35.4

表 3 - (2)

Na.	組 成	iHo(k0e)	Br(kG)	(BH) coas (KGOe)
21	Fe-88-11.5Nd-1.5Dy-1Nb	16.3	12.2	34.8
22	Fe-78-13.5Nd-1.5Dg-1Al	> 20	11.2	30.2
23	Fe-78-14.5Md-1.8Dy-1Mb	> 20	11.3	30.8
24	Fe-78-13.5Kd-1.5Dy-1V	17.9	11.85	32.4
25	Fe-88-13.5Md-1.5Dy-1W	18.8	11.45	31.4
26	Fe-78-18.2Nd-0.8Dy-1Nb	17.2	11.0	28.8
27	Fe-8B-13.5Md-1.5Dy-1Si**	3.6	11.5	30.8
28	Fa-8B-13.5Md-1.5Dy-15 **	14.0	12.1	34.2
* 29	Fe-88-15M4-1A1	11.8	11.7	31.2
<b>3</b> 0	Fe-8B-15Nd-1Nb	12.2	11.8	32.7
- 31	Fe-8B-15Nd-1No	12.0	11.9	23.8

住: \*\* は!! 以外の光素

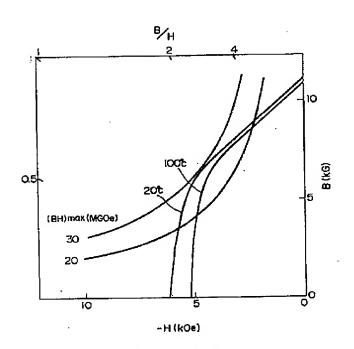
				•
	查 温(22℃)		100 °C	
	iKo(k0e)	(BH)max (MCOs)	ilic(MDe)	(EH) pear (MGOe)
RCo(2-17型) 酸石	0.2	29.3	5.2	26.4
Fe-88-15Nd	31.4	34.0	5.8	26.8
Fa-8B-13.5Nd-1.5Dy	18.6	31.5	8.8	27.0

### 4. 図面の簡単な説明

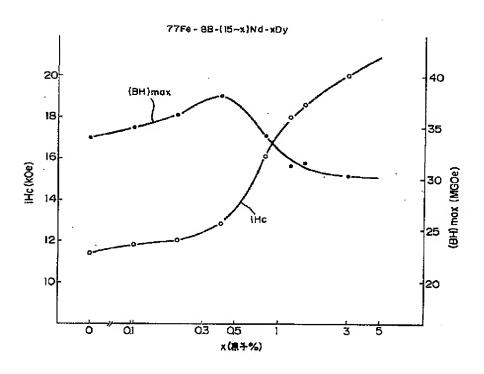
第1図は、R-Co 軽石の B-K 滤磁曲線 (20 °C、100°C)をパーミアンス係数B/H と共に示すグラフ、第2図は、本発明の一実施例においてDyでNdを避決した場合のiHo(kOe)及び (BH)max(MGOe)の変化を示すグラフ( 横軸 108スケール、 x はDyの原子な)、第3図は、本発明磁石の波磁曲線を示すグラフ、第4図は、本発明磁石のB-H 減磁曲線(20°C、160°C)をパーミアンス係数B/H と共に示すグラフ、第5図は、本発明磁石とSm2 Com型磁石を大気中 100°C × I hr 暴露後、整温に戻した群の波磁率を示すグラフ( 横軸パーミアンス係数B/H、ios スケール)、を失々示す。

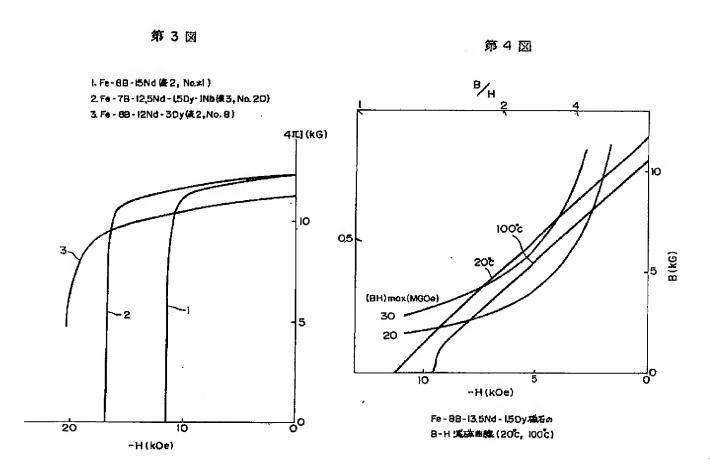
也順人 住友特殊金属株式会社 代理人 弁理士 加 藤 朝 道

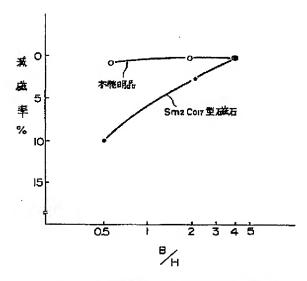
# 図面の浄音(内容に変更なし)



R-Co旗5-8-H滨蓝岩雕 (20℃,100℃)







100c×lhr大気中暴動機、変温に戻した時の減び降

第1頁の続き 個発 明 者 戸 川 雅 夫 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式 会社山崎製作所内

特層昭60~ 32306(11)

### 手 統 補 正 書 (自発)

手統 補正 帮 (自発)

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

昭和59年2月28日

1 事件の表示

昭和58年特許顧第140590号 (昭和58年8月2日 出願)

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

2 発明の名称

永久隆石

3 補正をする者

事件との関係 出願人

氏名 住友特殊金属株式会社

4 代理人

住所 平105 東京都港区 超新株1丁目12番6号 富士アネックスピル4階版版(03)508-0295

选名

(8081) 弁型士加 藤 朝 道

5 補正により増加する発明の数

昭和58年9月20日

6 補正の対象

(VIII)

7 補正の内容

図面の浄書(内容に変更なし)



- 1 、明細書の発明の詳細な説明の欄を次の通り補
  - (1) 第5頁第13行目に

正する。

- 「(Fag.82B g.18) g.g Tbg.gglag.gg」とあるを . 「 (fag.82<sup>日</sup> g.18) g.8 Tbg.05Lag.05」と補正す
- (2) 第8頁第8~9行目に「軽希土類元系」と あるを「軽希土類元素」と補正する。
- (3) 第14頁第20行目に「Co」とあるを 「Ce」に補正する。
- (4) 第20頁第19行目末尾に次文を加入す **る**.

「なお一部のM (Sb, Sn等)を除き、Mの減 加量は凡そ3%以内が好まして五1ほ0、1~3 % (特に0.2~2%) が好ましい。」

ы

1 事件の表示 :

昭和58年特許顧第140590号 (昭和58年8月2日出顧)

2 発明の名称

永久酸石

3 補正をする者

事件との関係 H MM 人

任夕. 住友特殊金属株式会社

4 代理人

学105 東京都海区世新橋1丁目12 赤6号 富士アネックスピル4階電話(03)508-0295

使所 氏名

(8031) 弁 盘士加 藤 朝



- 5 補正命令の日付 自発
- 6 補近の対象

明細帯の発明の詳細な説明の標

補正の内容

別紙の通り

手統補正確 (原列)

**昭和59年11月2日** 

特許庁長官

1.事件の表示 昭和58年特許顧第140590号

(昭和58年8月2日出願)

2.発明の名称 永久磁石

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

氏名

在友特殊金属株式会社

4. 代理人

供所 氏名

〒105 東京都港区出新城1丁目12番6号 富士アネックスと川階位路(03)508-0295

(8081) 弁理士加 藤 朝 遊



- 5 . 補正命令の日付 自発
- 6. 補正により増加する発明の数 なし
- 7 補正の対象 明細霉の「発明の詳細な説明」の欄 ・
- 8 補正の内容 別紙の通り



- I 、明細書の「発明の詳細な説明」の欄を次の通 り補正する。
  - (1) 明細書第8頁第12行、「36」を 「40」に補正する。

  - (3) 同第15頁、第5行末尾に次文を挿入する。

「(但しSmは高価であり、1日 c を降下させるのでできるだけ少ない方が好ましく、 L a は不統物として希土類金属中によく含まれるがやはり少ない方が好ましい。)」

- · (4) 阿第24頁、接2-(1)を新竹の要2 - (1)と差替える。
- (5) 同第24頁と第25頁の間に第24-1。 頁として下配表2-(2)を加入する。

表 2-(2)

No.	組成	iHo(kOe)	Br(kC)	(SH) max (MGOe)
22	Fe-78-14.25Md-0.25Dy	11.4	- 13.4	43,2
23	Fe-78-14Md-0.5Dy	13.2	13.1	41.4
24	Fe-78-13.75Nd-0.25Dy	12.4	13.2	41.8
25	Fe-78-13.5Nd-0.5Dy	12.0	13.3	42.0
28	Fe-7B-0.5Ce-13.5Nd-0.5Dy	11.8	13.1	41.1
27	Fe-7B-1Pr-13.5Md-0.25Uf	11.8	13.2	40.8

. 表 2-(1)

Ko.	組 成	iHc(kOs)	Br(kQ)	(BH) wax (NGOe)
* 1	Fe-88-15Md	11.4	12.3	34.0
2	Fe-88-14.9Kd-0.1Dy	11.8	12.4	35.0
3	Fe-8B-14.8Kd-0.2Dy	12.0	12.6	38.2
1	Fe-8B-14.8Kd-0.4Dy	12.8	12.7	38.0
5	Fe-8B-14.2Md-0.8Dy	16.1	12.0	- 34.2
В	Fe-8B-13.8Md-1.2Dy	18.0	11.5	31.3
7	Fe-88-13.5Md-1.5Dy	18.8	11.7	31.5
8	Fe-88-12Md-3Dy	> 20	11.4	30.3
8	Fe-88-13.5Nd-1.5No	13.8	11.95	33.8
10	Fe-8B-13.5Nd-1.5Gd	13.8	11.75	32.1
11	Fe-8B-13.5Nd-1.57b	18.3	11.3	33.2
12	Fe-8B-13.5Md-1.5Er	12.8	11.5	31.0
13	Fe-8B-13.5Md-1.5Yb	13.1	12.3	35.0
14	Fe-8B-6Nd-7Pr-1.5Dy	16.3	11.2	25.2
15	Fe-10B-13Pr-1.5Dy	17.8	10.5	28.1
18	Fe-108-10Nd-3Ce-2Dy	11,8	10.2	24.3
17	F=-108-11Nd-2Le-1Dy-1Gd	12.2	10.7	25.5
*18	Fe-3.68-16Nd-3Dy	5.6	9.2	18.5
*18	Fe-10B-9.5Md-2Dy	< 5	< 5	< 5
*20	Fe-10B-30Nd-1.5Dy	13.0	< 5	< 5
*21	Fe-30B-15Md-2Dy	12.2	< 5	4 5

## 成 3, 2,06 発行

手統補正礎

平成2年8月2日

特許庁長官 植松 敏 殿

1 事件の表示

平 3. 2. 8発行

19 日

号(特開昭

号掲載) につ

2 月

庁内整理番号

昭和58年特許願第140590号 (昭和58年8月2日出願)

発明の名称

永久磁石

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人 :

名称

住友特殊金属株式会社

4 代理人

住所 〒105 東京都港区西新播1丁目12番8号

西新橋中ピル5階

電話(03)508-0295

氏名 (8081) 弁理士 加 薩 朝

補正により増加する発明の数

補正の対象

明細書全文

7 補正の内容

別紙の通り



#### 细 害 (全文訂正)

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

いては特許法第17条の2の規定による補正があっ

識別

記号

303

140590

D-7047-4K

H-7303-5E

H01F 1/04

## 1. 発明の名称

永久磁石

昭和 58 年特許願第

HO1F 1/053

C22C 38/00

Int. C1.

60-32306 号, 昭和 60 年

たので下記のとおり掲載する。

公開特許公報 60-324

### 2. 特許請求の範囲

(1) 下記R1 と下記R2 の和をR(希土類元素) としたとき、原子百分比でR10.05~5%。 R12.5~20%, B4~20%, 残部Feから成る磁気 翼方性 烧 結 永 久 磁 石;

但し、R, は、Dy, Tb, Gd, Ho, Er, Tm, Ybの 内一種以上,R2 はNdとPrの一種以上,又はNdと Prの合計が80%以上で残りがR1以外のYを包含 する希土類元素の少なくとも一種。

(2) 下記R1 と下記R2 の和をR(猪土類元素) としたとき、原子百分比でR, 0.05~5%、R 12.5~20%, B 4~20%, 下記の所定%以下の 添加元素Mの一種以上(但し、Mとして二種以上 の前記添加元素を含む場合は、M合趾は当該添加 元素のうち最大値を有するものの原子百分比以 下),及び残部Feから成る磁気異方性 雄 結 永 久 磁 石;

但し、R: は、Dy. Tb, Cd. Ho. Er, Tm. Ybの 内一種以上,R2 はNdとPrの一種以上,又はNdと Prの合計が80%以上で残りがR」以外のYを包含 する希土類元素の少なくとも一種であり、添加元 素Mは下記の通り:

Τi	3	96 .	Zr	3.3	1%,
H C	3,3	%,	Cr	4 . 6	96 ,
пK	<b>6</b> ·	ж,	N 1	8	%,
Ta	7	%,	Сe	3.5	%,
S n	1.5	%.	Sb	1	%,
B 1	5	%,	Мо	5.2	% .
Nb	9	% .	A.C	5	%,
v	5.5	96 ,	w	5	%.

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は高価で資源稀少なコパルトを全く使用 しない、希土類・鉄系高性能永久磁石材料に関す

永久破石材料は一般家庭の各種電気製品から、 自動車や通信器部品、大型コンピュータの周辺端 来機まで、幅広い分野で使われるきわめて重要な 電気・電子材料の一つである。近年の電気、電子 機器の高性能化・小型化の要求にともない、永久 磁石材料もまた性能化が求められている。

希土類コバルト磁石のような高性能磁石がもっと広い分野で安価に、かつ多量に使われるようになるためには高価なコバルトを含まず、かつ希土

元素を用いたNdFe及びPrFeの超急冷リポンがHc= 7.5 kOeを示すことを報告している。しかし、 Brは 5 kG以下で (BH) max は 3 ~ 4 MGOeを示すにす ぎない (Appl. Phys. Lett. 37, 1980, 1098, 」. Appl. Phys. 53, (3) 1982, 2402~2406)

このように、予め作成したアモルファスを無処理する方法と超急冷法の二つが、希土類・鉄系 磁石を得る最も有望な手段として知られていた。

しかし、これらの方法で得られる材料はいずれ

も 薄膜又は 薄帯であり、スピーカやモータなどの一般の 磁気 回路に用いられる 磁石材料ではない。 さらに、クーン (N. C. Kooa) 等は Laを 加えることによって 重希 土 類元素を含有した Fe B 系合金の 超急冷リボンを得て、 (Fea. at B o. it) a. o. Tbo. os Lao. os の 組成の リボンを 熱処理することにより、 Hc ~ 9k0e に 達することを見い出した (Br - 5 kG. Appl. Phys. Lett. 29(10), 1981, 840-842)。

カバコフ(L. Kabacolf) 等はFeB系合金でアモルファス化が容易になることに注目し、(Peo.s

千成 3, 2, 08 本行 類金属として鉱石中に多量に含まれているネオケ ムやブラセオジウムのような軽希土類を中心成分 とすることが必要である。

このような希土類コパルト磁石に代る永久磁石材料の試みは、まず希土類・鉄二元系化合物についてなされた。

新土類・鉄系化合物は希土類コバルト系化合物と比べて存在する化合物の種類が少なく、また一般的にキュリー点も低い。そのため、希土類コバルト化合物の磁石化に用いられている鋳造法や粉末冶金的手法では、希土類鉄系化合物においては、従来いかなる方法も成功していない。

クラーク (A.E. Clark) はスパックしたアモルファスTbFe2 が 42 K で 80 k0e の高い保磁力 (Hc)を有することを見い出し、 300~ 350 でで無処理することによって、室温で Rc- 3.4 k0e 、最大エネルギー技 ((BH) max) = 7 MGOe を示すことを見い出した (App1. Phys. Lett. 23(11)、1973、842-845)。

クロート(J. J. Croat) 等はNd. Prの軽希土類

B o. 2 ) 1-x Prx (X=0~ 0.3原子比)の組成の 超急冷リポンを作成したが、室温でのHcは数0e のレベルのものしか得られなかった(J. Appl. Phys. 53(3) 1982, 2255 ~ 2257)。

これらのスパッタリングによるアモルファス海膜及び超急冷リボンから得られる磁石は、離く、可法的な制約を受け、それ自体として一般の破ち、位然のフェアイトや希土類コバルト破石石が取り、な任意の形状・寸法を有するバルク永久腱及び超るといった。また、スパッタ海膜及び超るではいい。また、スパッタ海膜及び超るでは、等方性であり、電気を使いている。を強気をは低く、これらから高性能の破気をある。

最近、永久磁石はますます過酷な環境 - たとえば、磁石の薄型化にともなう強い反磁界、コイルや他の磁石によって加えられる強い遊磁界、これらに加えて機器の高速化、高負荷化により高温度の環境 - にさらされることが多くなり、多くの用途において、特性安定化のために、一層の高保磁

平成 3, 2, 08 発行

力化が必要とされる。(一般に永久磁石の IHcは 温度上昇にともない低下する。そのため室温にお ける iHcが小さければ、永久磁石が高温度に驚き れると減磁が起こる。しかし、室温における IIIc が十分高ければ実質的にこのような減磁は起こら ない。)

フェライトや新土類コバルト磁石では、高保磁力化を図るため、添加元素や異なる組成系を利用しているが、その場合一般に飽和磁化が低下し、(BH) max も低い。

本発明はかかる従来法の欠点を解消した新規な 永久雖石ないし雖性材料を提供することを基本的 目的とする。

かかる観点より、本発明者等は先にR-Fe 二元系をベースとして、キュリー点が高く、且つ 室温付近で安定な化合物磁石を作ることを目標 とし、多数の系を探った結果、特にFeBR系化合 物及びFeBRM系化合物が磁石化に最適である ことを見出した(特願昭 57-145072、特願昭 57-200204)。

94878).

本発明はさらに、前述のFeBR及びFeBRM系 磁石において得られる同等又はそれ以上の最大エ ネルギー額(BH) a a x を保有したままで i Heを向上 せしめることを具体的目的とする。

本発明によれば、RとしてNdやPrなどの軽着土類を中心としたFeBR及びFeBRM系離石に、Rの一部として重希土類を中心としたR」としてDy、Tb、Gd、Ho、Er、Ta、Ybの少なくとも一種を含することによって、FeBR系、FeBRM系において高い(BH)aax を保有したまま Ilicを飛躍的に向上せしめた。

即ち、本発明による永久避石は次の通りである。

PeBR系において、下記希土類元常R1 と軽希土類元常R2 の和をRとしたとき、原子百分比でR1 0.05~5%、R12.5~20%、B4~20%、残部Peより成る磁気異方性旋結永久磁石;

但し、R: はDy. Tb, Gd, Ho. Br, Ta, Ybの内 一種以上、R: はNdとPrの一種以上、又はNdとPc ここでRとはYを包含する希土類元素の内, 少なくとも一種以上を示し、特にNd、Prの軽着土 類元素が望ましい。Bはホウ素を示す。MはTi、 Zr、Nf、Cr. Mn. Ni. Ta. Ge, Sn. Sb. Bi, No. Nb. Al. V. Wの内から選ばれた一程以上を示 す。

このFeBR系磁石は実用に十分な 300℃以上のキュリー点を有し、且つ、R~Fe二元系では従来成功していなかったフェライトや希土類コバルトと同じ粉末冶金的手法によって得られる。

またRとしてNdやPrなどの資源的に豊高な軽希土類元素を中心組成とし、高価なCoやSeを必ずしも含有せず、従来の希土類コバルト磁石の最高特性((Bil)max=31MCOe) をも大幅に魅える(Bil)max 40MCOe以上もの特性を有する。

さらに、本発明者らはこれらFeBR系系。 FeBRM系化合物磁石が従来のアモルファス海膜や超急冷リポンとはまったく異なる結晶性のX線回折パターンを示し、新規な正方晶系結晶構造を主相として育することを見出した(特級昭58~

の合計が80%以上で、疑りがR:以外のYを包含する希土額元素の少くとも一種。

FeBRM系において下記R1 とR2 の和をRとしたとき、原子百分比でR1 0.05~5%、R12.5~20%、B4~20%、下記の所定%以下の添加元素Mの一種以上(但し、Mとして二種以上の前記添加元素を含む場合は、M合量は当該添加元素のうち最大値を有するものの原子百分比以下)、及び幾部Faより成る磁気異方性烧結磁石;

但し、Ri は、Dy、Tb、Gd、Ho、Br、Ta、Ybの内一種以上、Ri はNdとPrの一種以上、又はNdとPrの合計が80%以上で、残りがRi 以外のYを包含する希土類元素の少くとも一種であり、添加元素Mは下記の通り:

T i	3%,	Zτ	3.3%,
H f	3.3%	Сг	4.5%,
Нu	5%,	NI	6%,
Ta	7%,	Сe	3.5%,
S n	1.5%,	Sb	1 %,
Вi	5 96.	Mo	5.296.

平成 3, 2, 08 発行

Nb 9 %, A2 5 %,

V 5,5%, W 5 %.

また、最終製品中には下記の数値以下の代表的な不純物が含有されてもよい:

Cu 2 %, C 2 %.

P 2 %, Ca 4 %,

Mg 4 %, O 2 %,

Si 5 %, S 2 %,但し,

不純物の合計は5%以下とする。

これらの不純物は原料または製造工程中に混入することが予想されるが、上記服界量以上になると特性が低下する。これらの内、SIはキュリー点を上げ、また耐食性を向上させる効果を有するが、5%を魅えると illcが低下する。Ca、MgはR原料中に多く含まれることがあり、また illcを地す効果も有するが、製品の耐食性を低下させるため多銀に含有するのは望ましくない。

上記組成による永久磁石は、最大エネルギー積(BH)max 20MGOe以上を有したまま、保磁力 1Hc 10xOe 以上を有する高性能磁石が得られる。

以上のことから、本発明者等はFeBR成分系を中心に更に詳しい検討を行った結果、希土額元素中のDy、Tb、Gd、Ho、Er、Tm、Ybの一種以上と、NdやPrなどの軽希土類元素等を組合せることによって、従来FeBR系磁石では得られなかった高い保磁力を得ることができた。

更に、本発明による成分系では、 illcの増大のみならず、減磁曲線の角形性の改善、即ち(BH) max の一層増大の効果をも具備することが判った。

なお本発明者等はFeBR系磁石の iHcを増大させるために様々の検討を行った結果、以下の方法が有効であることを既に知った。即ち、

- (1) R又はBの含有量を多くする。
- (2) 添加元素 M を加える。 (Fe B R M 系破石) しかしながら、R 又は B の含有量を増加する方法 は、各々 1 H cを増大するが、含有量が多くなるに つれて B r が低下し、その結果 (B H) a ax の値も低く なる。

また、添加元素Mも illc増大の効果を有する

以下に本発明をさらに詳述する。

FeBR系雄石は前述の通り高い (BH) max を有するが、 i H c は 従来の 高性 能 磁 石 の 代 表 で ある Sa 2 Co 17 型 磁 石 と 同 等程度 (5~10 k 0 c) で あった。

これは強い減磁器を受けたり、温度が上昇することによって減磁されやすいこと、即ち安定性が良くないことを示している。磁石の iHcは一般に温度上昇と共に低下する。例えば前述の30HGOe級のSm2 Com 型磁石やFeBR系磁石では 100℃ではおよそ5kOe 程度の値しか保有しない。(表 4)

電算機用磁気ディスクアクチュエータや自動車用モータ等では強い 減磁界や温度上昇があるため、このような illcでは使用できない。高温においても尚一層の安定性を得るためには室温付近での illcの値をもっと大きくする必要がある。

また、室温付近においても、磁石の時間経過に よる劣化(経時変化)や衝撃や接触などの物理的 な攪乱に対しても一般的に iHcが高い方が安定で あることがよく知られている。

が、添加量の増大につれて(BH)max が低下し飛躍 的な改善効果には繋がらない。

本発明の永久磁石においては、重希土類元素R、の含有と、R2としてNd、Prを主体とすることと、さらにR。Bの所定範囲内の組成とに基づき、特に、時効処理を施した場合の incの増大が顕著である。即ち、上記特定の組成の合金からなる磁気気方性焼結体に時効処理を施すと、Brの値を損ねることなく incを増大させ、さらに組織の角形性改善の効果もあり、(BN) ax は同等のまたはそれ以上となり、その効果は顕著である。なお、R、Bの範囲と、(Nd+Pr)の母を規定することにより、時効処理前におけるR、回転の定することにより、時効処理がこらに著しく付加される。

即ち、本発明によれば(BH)max 20HCOc以上を保有したまま、 iHclokOc 以上で示される十分な安定性を兼ね姉え、従来の高性能磁石よりも広範な用途に適用し得る高性能磁石を提供する。

(BH) max , 1Hcの最大値は各々43.2MCOe(後述表 2 , No. 22), 20 kGe 以上(表 2 , No. 8 , 表 3 , No. 14 , 22 , 23)を示した。(ここで、 1Hc 2D kOe 以上とは、通常の電磁石タイプの減磁特性試験器では、測定できなかったためである。)

本発明の永久磁石に用いるRは、R1 とR2 の和より成るが、RとしてYを包含し、Nd、Pr、La、Ce、Tb、Dy、Ho、Er、Eu、Sm、Gd、Pm、Tm、Yb、Luの希土類元素である。そのうちR1 は、Dy、Tb、Gd、No、Er、Tm、Ybの七級のうち少なくとも一種を用い、R2 は上記七種以外の希土類元素を示し、特に軽希土類の内NdとPrの合計を80%以上包含するものを用いる。(但しSmは高価であり、1Hc を降下させるのでできるだけ少ない方が好ましく、Laは不純物として希土類金属中によく含まれるがやはり少ない方が好ましい。)

これらRは統希土類元素でなくともよく。工業上入手可能な範囲で製造上不可避な不純物(他の希土類元素Ca, Hg, Fe, Fi, C, O等)を含有するもので差支えない。

R」の母は上述Rに置換することによって捉えられる。R」母は表2、No.2に示すように僅か0.1%の置換でもHcが増加しており、さらに減強出線の角形性も改善され(BH)max が増加していることが利る。R」 はの下限値は iHc増加の効果と(BH)max 増大の効果を考慮して0.05%以上とする(第2 図参照)。R」 量が増加するにつれて、 iHcは上昇していき(表2、No.2~8)、(BH)max は 0.4%をピークとしてわずかずつ減少するが、例えば3%の置換でも(BH)max は30MGOe以上を示している(第2 図参照)。

安定性が特に要求される用途には Illcが高いほど、すなわちR」多く含有する方が有利であるが、しかしR、を構成する元素は希土類鉱石中にもわずかしか含まれておらず、大変高価である。従ってその上限は5%とする。B量は、4%以下になると illcが10 kOe以下になる。またB量の増加もR量の増加と同じく illcを増加させるが、Brが低下していく。(BH)max 20MGOe以上であるためにはB20%以下が必要である。

B (ホウ素) としては、純ポロン又はフェロボロンを用いることができ、不純物としてAC、Si、C 等を含むものも用いることができる。

本発明の永久磁石は、既述のRをR」とR2の合計として原子百分比でR1 0.05~5 %、R12.5~20%、B4~20%、残部Peの組成において保磁力 illc約10k0e 以上、残留磁束密度Br9 kG以上、最大エネルギー積(Bll)max 20MC0e以上の高保磁力・高エネルギー積を示す。

R: 0.2~3%, R13~19%, B5~11%, 残 部 Feの 組成は最大エネルギー 稜 (BN) ■ a x 30 MG De 以 上を示し、好ましい 範囲である。

また、R」としてはDy、Tbが特に望ましい。

Rの量を12.5%以上としたのは、Rがこの最よりも少なくなると本系合金化合物中にFeが折出して保磁力が急激に低下するためである。Rの上限を20%としたのは、20%以上でも保磁力は10 kOe以上の大きい値を示すがBrが低下して(BH) a a x 20 k G O e 以上に必要なBrが得られなくなるからである。

添加元素Mは illcを増し、繊磁曲線の角形性を増す効果があるが、一方その添加量が増すに従い、Brが低下していくため、(Bli) max 20MGOe以上を育するにはBr 9 kG以上が必要であり、添加量の各々の上供は先述の値以下と定められる。2 種以上のMを添加する場合のM合計の上限は、実際に添加された当該M元素の各上限値のうち最大値を有するものの値以下となる。例えばTi、Ni、Nbを添加した場合には、Nbの 9 %以下となる。Mとしては、V、Nb、Ta、Mo、W、Cr、A2が好ましい。

本発明の永久磁石は焼結体として得られ、その平均結晶粒径は、FeBR系において 1~80㎞の範囲にあることが重要である。焼結は 800~1200℃の温度で行うことができる。時効処理は焼結後 850℃以上当該焼結温度以下、好ましくは 450~ 800℃で行うことができる。焼結に供する合金粉末は 6.3~80 ㎞ (好ましくは 1~40㎞、特に好ましくは 2~20㎞) の平均位度のものが適当である。これらの焼結条件等については、すでに同一出願人の出願に

平成 3, 2, 08 発行

係る特顧昭58- 88372号。58- 90038号に開示されている。

以下本発明の態様及び効果について実施例に 従って説明する。試料はつぎの工程によって作成 した。

(1)合金を高周彼海解し、水冷銅鉾型に鋳造、出発原料はFeとして純度93.9%の電解鉄、Bとしてフェロボロン合金(19.38%B。 5.32%Ad。 0.74%Si, 0.03%C, 残部Fe)、Rとして純度99.7%以上(不純物は主として他の衛土類金属)を使用。

(2)粉砕 スタンプミルにより35メッシュスルーまでに粗粉砕し、次いでボールミルにより3時間 欲粉砕(3~10四)。

(3) 磁界 (10k0e) 中配向・成形 ( 1.5t/cdにて加圧)。

(4)旋結 1000~1200℃ 1時間 Ar中,旋結後放冷。

得られた試料を加工研唆後、電磁石型の磁石特性 試験によって磁石特性を調べた。 実施例 1 .

大に伴い iHcへの効果を増す。Gd(Na 10)、Ho(Na 9)、Tb(Na 11)、Br(Na 12)、Yb(Na 13)等も同様の効果を有するが、Dy、TbはHc増大に効果が特に顕著である。Riの内、Dy、Tb以外の元素も10 k0gを十分に超える 1Hcを有し、高い(BH) max を有する。(BH) max ≥ 30 MGOe級で、これほどの高い 1Hcを有する磁石材料はこれまでにない。

第3図に典型的な IHcを有する 3 % Dy (表 2 , Na 8 ) の減磁曲線を示す。 Fe-B-Nd系の例 (表 2 , Na \* 1 ) に比べて IHcが十分高くなっている様子が判る。

第 4 図には本発明によって得られた Fe-8 B-13.5 Nd-1.5 Dy (表 2 , № 7 ) の 20 ℃及び 100℃の B-H 減 磁 曲 線 を 示 す。

第1図の30MCOe級希土類コバルト磁石の減磁曲線と比較すると第4図の本発明合金の場合は第2象限においてB-Hカーブは100℃でもほぼ直線のまま推移している。これは、B-Hカーブがパーミアンス係数(B/H) = 1付近で屈折して

Rとして、Ndと他の希土類元素とを組合せた合金を作り、上記の工程により磁石化した。 結果を表1に示す。希土類元素Rの中でも、Na.6~9に示すようにGd、Bo、Er、Yb等、 IHc改善に特に顕著な効果を有する元素が存在することが判った。なお、Na.\* 1~\* 5 は比較例を示す。 実施例2.

Nd、Prを中心とした軽希土類元素に、実施例 1 で挙げた希土類の種類及び含有量をもっと広汎に 選び、前述の方法で融石化した。さらに、一層の lHc増大効果を持たせるため、 600~ 700℃× 2 時間、Ar中において熱処理を施した。結果を表 2 に示す。

第2 図(複軸 log スケール)によれば、Dyは 0.05%から効果を示し始め、 0.1%, 0.3%と増

いる第1図の希土類コバルト破石の例に比べて、 20℃においても、 100℃においても外部からの被 磁界等に対してより安定であることを示す。

さらにこの2種類の選石の安定性を具体的に比較するため、パーミアンス保数(B/H)が0.5、2、4付近の試料を作成して、着磁後大気中で100℃1時間の条件で暴露テストを行ない、 整温に戻して減磁確率を測定した。結果を第5四に示す。

本発明磁石は従来磁石と比較して十分な安定性を有することが示される。

一般に雖石を高温に暴蕗してその減強の様子を 関る方法は、 室温での安定性 (経時変化) の加速 テストの一方法としても知られており、この結果 より、本発明磁石は室温でも十分な安定性を有し ていることが予想される。

爽施例3.

添加元素Mとして、純皮99%のTi, No. Bi, No. Sb. Ni, Ta, Sn. Ge, 98%のW. 99.9%の Al, 95%のNi, またVとして81.2%のVを含む フェロバナジウム、Nbとして 67.6%のNbを含むフェロニオブ、Crとして 61.9%のCrを含むフェロクロムおよびZrとして 75.6%の 2rを含むフェロジルコニウムを使用した。

これらを前記と同様の方法で合金化し、さらに 500~ 700℃で時効処理を行なった。結果を表 3 に示す。

PeBR系に添加元素 M を加えた PeBR M 系合金についても、本発明は十分に iHc増大の効果を持つことが確かめられる(例えば、表 3 、 Ma 15 と 29、 Ma 18 と 30、 Ma 13 と 31 とを比較)。 なお一部のM (Sb. Sn等)を除き、Mの添加量は凡そ 3 %以内が好ましく M は 0.1~ 3 % (特に 0.2~ 2 %)が好ましい。

(以下余白)

表 2 - (1)

150	No. 利L 成	ille	Br	(BH) max
NO.		(k0e)	(kG)	(HGOe)
* 1	Fe- 8 B - 15Nd	11.4	12.3	34.0
2	Fe- 8 B-14.9Nd- 0.1Dy	11.8	12.4	35.0
3	Fe-8 B-14.8Nd- 0.2Dy	12.0	12.6	36.2
4	Fe- 8 B-14.6Nd- 0.4Dy	12.8	12.7	38.0
5	Fe-8 B-14.2Nd- 0.8Dy	16.1	12.0	34.2
6	Fe- 8 B-13.8Nd- 1.2Dy	18.0	11.5	31.3
7	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy	18.8	11.7	31.5
8	Fo = 8 B = 12Nd = 3 Dy	> 20	11.4	30.3
9	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Ho	13.8	11.95	33.8
10	Fe - 8 B - 13.5Nd - 1.5Gd	13.8	11.75	32.1
11	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Tb	18.3	11.3	33.2
12	Fe-8 B-13.5Nd- 1.5Er	12.8	11.5	31.0
13	Fe-8 B-18.5Nd- 1.5Yb	13.1	12.3	35.0
14	Fe- 6 B - 6 Nd- 7 Pr- 1.5Dy	18.3	11.2	25.2
15	Fe-10B-13Pr- 1.5Dy	17.6	10.9	26.1
18	Pe-10B-10Nd-3Ce-2Dy	11.8	10.2	24.3
17	Fe-10B-11Nd-2La-1Dy-1Gd	12.2	10.7	25.5
<b>*</b> 18	Fe- 3.5B-15Nd-3Dy	5.6	9.2	18.5
<b>#</b> 19	Fe-10B- 9.5Nd- 2 Dy	< 5	< 5	< 5
<b>‡</b> 20	Fe-10B-30Nd- 1.5Dy	18.0	<b>&lt;</b> 5	< 5
<b>*</b> 21	Fe-30 B - 15Nd - 2 Dy	12.2	< 5	<b>v</b> 5

組成 (kOe) (kG) (MGOe)

No.	組成	iHc	Br	(BH) max
INT	**** #X	(k0e)	(kG)	(MGOs)
1 *	Fe- 8 B - 15Nd	7.3	12.1	32.1
* 2	Fe-8 B-14Nd-2 Y	8.8	11.9	31.8
<b>*</b> 3	Fe-8B-10.5Nd- 4.5Ce	5.7	10.7	22.4
* 4	Fe- 8 B - 10.5Nd - 4.5Pr	8.9	11.4	25.9
<b>*</b> 5	Fe-8 B-14Nd-1Sm	5.4	12.3	27.0
6	Fe- 8 B-10.5Nd- 4.5Yb	10.4	11.7	27.4
7	Fe-8 B-10.5Nd- 4.5Er	9.8	10.6	25.8
8	Fe- 8 B-10.5Nd- 4.5Gd	11.4	10.3	25.0
9	Pe-8B-10.5Nd-4.5No	14.3	10.1	23.9

\* 本発明でない合金

表 2 - (2)

No.	組 成	iHc (kOe)	Br (kG)	(BH) max (MGOe)
22	Fe- 7 B-14.25 Nd-0.25Dy	11.4	13.4	43.2
23	Fe- 7 B-14Nd→ 0.5Dy	13.2	13.1	41.4
24	Fo- 7 B- 13.75Nd-0.25Dy	12.4	13.2	41.8
25	Fe- 7 B-13.5Nd- 0.5Dy	12.0	13.3	42.0
26	Pe- 7 B- 0.5Ce-13.5Nd- 0.5Dy	11.6	13.1	41.1
27	Fe- 7 B - 1 Pr-13.5Nd-0.25Dy	11.8	13.2	40.8

表 3 - (1)

		1 H c	Br	(Bil)max
No.	組 成			1
1		(kOe)	(kG)	(MCOe)
1	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy	18.6	11.7	31.8
2	Pe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy-1Ti	17.2	11.8	32.1
3	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy- 1 Zr	13.9	11.5	31.8
4	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy- 1 Hf	13.0	11.9	30.0
5	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy- 1 Cc	17.8	11.2	29.5
8	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy- 1 Ma	17.8	11.1	28.6
7	Pa- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy- 1 NI	12.4	11.3	30.0
8	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy-1 Ta	18.6	11.0	31.4
9	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy- 1 Ge	15.6	11.3	29.7
10	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy- 1 Sn	12.8	10.7	26.7
11	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy- 1 Sb	17.3	9.6	21.5
12	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy- 1 Bi	12.8	11.6	31.2
13	Pe-8 B-13.5Nd- 1.5Dy-1 Mo	17.8	11.5	30.7
14	Fe-88-13.5Nd-1.5Dy-1Nb	> 20	11.8	32.3
15	Pe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1A@	19.4	11.5	31.4
16	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy- 1 V	18.7	11.5	31.0
17	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy- 1 W	19.0	11.4	30.6
81	Fe- 8 B-12.5Nd- 1.5Dy- 1 Nb	17.4	9.11	33.0
19	Pe- 7 B-13.5Nd- 0.4Dy- 1 Nb	12.3	12.8	38.4
20	Fe- 7 B-12.5Nd- 1.5Dy- 1 Nb	L6.9	12.3	35.4

No.	組 成	i H c	Br	(Bll) max
		(k0e)	(kG)	(WCCe)
21	Fe-8 B-11.5Nd- 1.5Dy-1 Nb	16.3	12.2	34.8
22	Fe- 7 B-13.5Nd- 1.5Dy- 1 A2	> 20	11.2	30.2
23	Fe- 7 B-14.5Nd- 1.5Dy- 1 Nb	> 20	11.3	30.8
24	Fe- 7 B-13.5Nd- 1.5Dy- 1 V	17.9	11.65	32.4
25	Fe-8 B-13.5Nd- 1.5Dy-1 W	18.8	11.45	31.4
26	Fo- 7 B-16.2Nd- 0.8Dy- 1 Nb	17.2	11.0	28.6
27	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy- 1 SI **	13.6	11.5	30.8
28	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1S#	14.0	12.1	34.2
¥ 29	Fe- 8 B-15Nd-1 A2	11.8	11.7	31.2
<b>‡</b> 30	Fe- 8 B - 15Nd- 1 Nb	12.2	11.9	32.7
<b>*</b> 31	Fe- 8 B - 15Nd - 1 Ho	12.0	11.9	33.8

注: \*\*はM以外の元染

表 4

Į.	零 温 (22℃)		100°C	
1	ille (kOe)	(BH) wax (MGOe)	illc (k0e)	(Bil)max (MGOe)
RCo (2-17型) 磁石	6.2	29.3	5.2	26.4
Pe- 8 B-15Nd	11.4	34.0	5.6	26.8
Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy	18.6	31.5	9.8	27.0

以上、本発明はCoを必須としないPeペースの安価な合金で高残留磁化、高保磁力、高エネルギ欲を有する磁気異方性焼結体永久磁石を実現したもので、工業的にきわめて高い価値をもつものである。さらに、Rとしては工業上入手し易い希土類元素たるNd、Pr等を主体として用いることができる点で本発明は極めて有用である。

### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、R - Co磁石のB - H 減強曲線(20 で、100で)をパーミアンス係数 B / H と共に 示すグラフ、第 2 図は、本発明の一実施例に おいて Dyで Ndを競換した場合の iHc (k0e)及び (BII) nax (HGOe)の変化を示すグラフ(機能 los スケール、x はDyの原子%)、第 3 図は、本発明磁石の酸磁曲線を示すグラフ、第 4 図は、本発明磁石のB-H減磁曲線(20℃、 100℃)をバーミアンス係数 B / H と共に示すグラフ、第 5 図は、本発明磁石と Sn2 Coir 型磁石を大気中 100℃×1 hr暴奮後、窒温に戻した時の減磁率を示すグラフ(機幅パーミアンス係数 B / H、log スケール)、を失々示す。

出願人 住友特殊金属株式会社代理人 弁理士 加 穰 朝 道